

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit
des Elektrischen Feldgradienten

von

Helmut Barfuß
aus

Königsberg/Bay.

Duss. Erlangen
1904



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit des Elektrischen Feldgradienten

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Helmut Barfuß

aus

Königsberg/Bay.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 24.5.1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte: Professor Dr. W. Kreische

Zweitberichterstatte: Professor Dr. J. Christiansen

Zusammenfassung

Mit der Methode der zeitlich differentiellen Beobachtung der gestörten Winkelkorrelation (TDPAC) wurde die Temperaturabhängigkeit der statischen elektrischen Quadrupolwechselwirkung in den III-VI-Halbleitern InTe, InSe, In_2Te_3 und In_2Se_3 untersucht. Als Sondenkern diente ^{111}Cd , das durch Elektrophang aus ^{111}In entsteht.

Dabei wurden für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten (EFG) die unterschiedlichsten Temperaturkoeffizienten gefunden. In der Verbindung In_2Te_3 ist der EFG temperaturunabhängig, in der Verbindung InTe hat der EFG einen positiven Temperaturkoeffizienten und in der Verbindung InSe beobachtet man die für Metalle charakteristische Abnahme des EFG nach einem $T^{3/2}$ -Potenzgesetz.

Die bisher zum Teil geteilte Vermutung, daß eine positive Temperaturabhängigkeit des EFG eine Eigenschaft von halbleitenden Substanzen sei, kann deshalb auf Grund der hier vorliegenden Meßergebnisse nicht mehr aufrechterhalten werden.

Bei der Suche nach möglichen Ursachen für die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten konnte ein Zusammenhang mit der Ladungsträgerbeweglichkeit festgestellt werden. Es zeigte sich, daß eine Korrelation zwischen der Temperaturabhängigkeit des EFG und der Ladungsträgerbeweglichkeit sowohl in den reinen metallischen Systemen ^{67}Zn in Zn, ^{111}Cd in Cd, ^{115}In in In, ^{69}Ga in Ga, als auch in den halbmimetallischen Systemen ^{75}As in As, ^{121}Sb in Sb, als auch in den halbleitenden Fremdatomsystemen ^{111}Cd in Bi_2Te_3 , Te, InSe und In_2Te_3 besteht.

1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Meßmethode</u>	4
2.1. elektrische Quadrupolwechselwirkung.....	4
2.2. gestörte Winkelkorrelation.....	9
3. <u>Experiment</u>	12
3.1. Sondenkern.....	12
3.2. Probenherstellung.....	13
3.3. Datenerfassung, Auswertung, Meßgröße.....	14
4. <u>Beschreibung der untersuchten Substanzen</u> <u>und der Meßergebnisse</u>	16
4.1. In_2Te_3	16
4.1.1. Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften.....	16
4.1.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung.....	20
4.2. InTe	23
4.2.1. Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften.....	23
4.2.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung.....	25
4.3. In_2Se_3	27
4.3.1. Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften.....	27
4.3.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung.....	29
4.4. InSe	33
4.4.1. Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften.....	33
4.4.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung.....	36

5. <u>Diskussion</u>	39
5.1. Parametrisierung des EFG und Modellvorstellungen zu dessen Temperaturabhängigkeit in Metallen.....	39
5.2. Elektrischer Feldgradient und Beweglichkeit.....	41
5.3. Überlegungen zur Korrelation zwischen elektrischem Feldgradienten und Ladungsträrgbeweglichkeit.....	46
6. <u>Anhang</u>	49
7. <u>Literaturverzeichnis</u>	57

1. Einleitung

Die Abhängigkeiten des elektrischen Feldgradienten (EFG) von äußeren Parametern, wie z.B. Druck und Temperatur, sind in den letzten Jahren mit verschiedenen Meßmethoden in den unterschiedlichsten Festkörpern untersucht worden. Dabei konzentrierten sich die Aktivitäten zunächst auf zwei Hauptgebiete.

Vorwiegend mit der Methode der Kernquadrupolresonanz (NQR) wurden sehr viele Daten über die elektrische Hyperfeinwechselwirkung in Molekülen, Molekulkristallen und Ionenkristallen gesammelt. Im Vordergrund des Interesses standen dabei Strukturfragen und chemische Fragestellungen. Daneben wurde aber auch die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in dieser Substanzklasse untersucht. Dabei stellte man nur eine kleine Änderung des elektrischen Feldgradienten über große Temperaturbereiche fest. Die theoretische Behandlung dieses Problems schien unproblematisch. Schon in der Arbeit von Bayer /Bay 51/, die sich mit Molekulkristallen befaßt, oder von Kushida et al. /KusB 56/ wurde als Hauptursache die thermische Bewegung der Gitterbausteine angesehen. Sie führt in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen in aller Regel zu einer Abnahme der Quadrupolaufspaltung mit steigender Temperatur.

Mit dem Mößbauereffekt (ME) und der Methode der gestörten Winkelkorrelation bzw. Winkelverteilung (TDPAC bzw. TDPAD) erfolgte in den letzten Jahren eine intensive Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in nichtkubischen Metallen und intermetallischen Verbindungen. Bis auf wenige Ausnahmen konnte festgestellt werden /ChrH 76/, daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in nichtkubischen Metallen recht gut beschrie-

ben werden kann durch eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit.

Seitdem haben sich die Arbeiten auf die Frage nach dem Ursprung und den einzelnen Beiträgen zum elektrischen Feldgradienten konzentriert. Dabei kristallisierte sich immer deutlicher heraus, daß dem Einfluß der Leitungselektronen die entscheidende Rolle zukommt. Einerseits versuchte man, die Ladungsverteilung der Elektronen aus ihrer Wellenfunktion zu bestimmen /Jen 76/, andererseits berücksichtigte man den Einfluß der Leitungselektronen, indem Gitterschwingungen zusammen mit abgeschirmten Potentialen benutzt wurden /NisR 78/. Diese Ansätze führten jedoch nur bedingt zu einem zufriedenstellenden Ergebnis.

Untersuchungen in Halbleitern sind dagegen weitaus seltener. Die bisher gefundenen Temperaturabhängigkeiten scheinen auf ein unterschiedliches Temperaturverhalten des elektrischen Feldgradienten hinzudeuten. Die Untersuchungen in den Halbleitern Te, In_2Te_5 und CdSe /BarB 82, ForE 83, BarG 82/ haben gezeigt, daß der elektrische Feldgradient mit der Temperatur ansteigt. Diese Abhängigkeit wurde zum Teil qualitativ durch die Annahme interpretiert, daß Änderungen in der freien Elektronendichte der Hauptmechanismus für dieses Verhalten sind. Mit dieser Interpretation war auch im Einklang, daß das Ansteigen des elektrischen Feldgradienten bei um so größeren Temperaturen einsetzte, je größer der Bandabstand ist. Dieses Verhalten wurde in weiteren Halbleitern gefunden /BarK 82/.

Um zu überprüfen, ob diese positive Temperaturabhängigkeit des EFG in den bisher untersuchten Halbleitern eine allgemeine Gesetzmäßigkeit darstellt, war es Ziel dieser Arbeit, an Halbleitern mit den unterschiedlichsten elektronischen Eigenschaften die Temperaturabhängigkeit des EFG zu untersuchen. Dabei wurden die III-VI-Verbindungshalbleiter In_2Te_3 ,

InTe, In₂Se₃ und InSe ausgewählt.

Als Meßmethode diente die zeitlich gestörte Winkelkorrelation am Sondenkern ¹¹¹Cd. Die obengenannte Substanzklasse wurde gewählt, da sie als natürlicher Bestandteil den Mutterkern ¹¹¹In enthält und somit die Interpretation der Meßergebnisse erleichtert.

2. Meßmethode

Die elektrische Quadrupolhyperfeinwechselwirkung wurde mit der Methode der zeitdifferentiellen Beobachtung der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation (TDPAC, Time Differential Perturbed Angular Correlation) gemessen. Dabei dienen radioaktive Kerne als Sonden.

Die Ausstrahlungscharakteristik der von den Sondenkernen emittierten Strahlung wird durch die Wechselwirkung zwischen Sondenkern und Kristallfeld (genauer elektrischem Feldgradienten) in charakteristischer Weise verändert. Eine ausführliche Behandlung dieses Problems wird z. B. in /FraS 65/ gegeben. Hier sollen nur die zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse erforderlichen Sachverhalte zusammengestellt werden.

2.1. Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Der Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Feldgradienten und dem elektrischen Quadrupolmoment eines Kerns beschreibt, ist gegeben durch

$$H_Q = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q Q_q^{(2)} V_{-q}^{(2)} \quad (1)$$

Dabei ist $Q^{(2)}$ der Tensoroperator 2. Stufe des Kernquadrupolmoments mit den Komponenten

$$Q_q^{(2)} = \int \rho_p r^2 Y_2^q(\theta, \varphi) d^3r \quad (2)$$

ρ_p : Ladungsverteilung im Kern.

$V^{(2)}$ ist der Tensoroperator des elektrischen Feldgradienten. Die sphärischen Komponenten des Feldgradiententensors sind gegeben durch:

$$V_q^{(2)} = \int \frac{\rho_e}{r^3} Y_2^q(\theta, \varphi) d^3r \quad (3)$$

Dabei bedeutet ρ_e die elektronische Ladungsverteilung. Seine Komponenten in kartesischer Darstellung sind:

$$V_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V(r)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \quad (4)$$

Als symmetrischer Tensor mit verschwindender Spur (Laplace Gleichung) besitzt der EFG-Tensor fünf unabhängige Komponenten. Bezeichnet man konventionsgemäß $V_{\alpha\beta}$ mit $eq_{\alpha\beta}$, so ergibt sich im Hauptachsensystem folgender Zusammenhang zwischen sphärischen und kartesischen Komponenten:

$$\begin{aligned} V_0^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} eq_{zz} \\ V_{\pm 1}^{(2)} &= 0 \\ V_{\pm 2}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} e(q_{xx} - q_{yy}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{6\pi}} eq_{zz} \eta \end{aligned} \quad (5)$$

Der im Hauptachsensystem diagonale EFG-Tensor ist damit vollständig durch die unabhängigen Größen eq_{zz} und dem durch

$$\eta = \frac{eq_{xx} - eq_{yy}}{eq_{zz}} \quad (6)$$

definierten Asymmetrieparameter beschrieben. Wählt man die Bezeichnung der Hauptachsen derart, daß $|eq_{xx}| \leq |eq_{yy}| \leq |eq_{zz}|$, so besitzt der Asymmetrieparameter den Wertebereich $0 \leq \eta \leq 1$.

Zur Berechnung der Energieeigenwerte des Hamiltonoperators sei die Quantisierungsachse in die z-Richtung des Hauptachsensystems gelegt. Für die Matrixelemente des Hamiltonopera-

tors erhält man:

$$\langle I m | H_Q | I m' \rangle = \frac{4\pi}{5} \sum_{q=-2}^2 (-1)^q \langle I m | Q_q^{(2)} | I m' \rangle V_{-q}^{(2)} \quad (7)$$

Mit der Definition des elektrischen Quadrupolmoments Q und

$$eQ = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \langle I I | Q_0^{(2)} | I I \rangle = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix} \langle I | Q^{(2)} | I \rangle \quad (8)$$

Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems erhält man:

$$\begin{aligned} \langle I m | Q_q^{(2)} | I m' \rangle &= (-1)^{I-m} \begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & q & m \end{pmatrix} \langle I | Q^{(2)} | I \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (-1)^{I-m} \frac{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & q & m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} eQ \end{aligned} \quad (9)$$

Im Falle axialer Symmetrie des EFG ist $\eta = 0$ und der EFG Tensor ist durch $V_0^{(2)}$ festgelegt. Für die Energieeigenwerte erhält man dann:

$$\begin{aligned} E_m &= \langle I m | H_Q | I m \rangle = \frac{1}{4} (-1)^{I-m} \frac{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} I & 2 & I \\ -I & 0 & I \end{pmatrix}} e^2 q_{zz} Q = \\ &= \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I+1)] \end{aligned} \quad (10)$$

Dabei wurde die Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (11)$$

eingeführt.

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung führt damit auf eine nichtäquidistante, in $\pm m$ entartete Aufspaltung des Zwischenzustandes, mit den Energiedifferenzen

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = 3 (m^2 - m'^2) \hbar \omega_Q \quad (12)$$

Die kleinste auftretende Übergangsfrequenz, die Grundfrequenz ω_0 , besitzt die Werte

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & \text{für } I \text{ ganzzahlig} \\ 6\omega_Q & \text{für } I \text{ halbzahlig} \end{cases} \quad (13)$$

Als Maß für die Stärke der Quadrupolwechselwirkung führt man die kernspinunabhängige Quadrupolkopplungskonstante ν_Q ein:

$$\nu_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{h} = \frac{1}{\pi} 2I(2I-1) \omega_Q = \frac{10}{3\pi} \omega_0 \quad (14)$$

(für $I = 5/2$)

Für $\eta \neq 0$ besitzt der Feldgradiententensor im Hauptachsensystem die Komponenten $V_0^{(2)}$ und $V_{\pm 2}^{(2)}$. Im Gegensatz zum axial-symmetrischen Fall erhält man zusätzliche, nichtdiagonale Matrixelemente des Hamiltonoperators:

$$\begin{aligned} \langle I m | H_Q | I m+2 \rangle &= \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} \sqrt{(I-m-1)(I-m)(I+m+1)(I+m+2)} \\ \langle I m | H_Q | I m-2 \rangle &= \hbar \omega_Q \frac{\eta}{2} \sqrt{(I+m-1)(I+m)(I-m+1)(I-m+2)} \end{aligned} \quad (15)$$

Für den hier vorliegenden Fall ($I = 5/2$) lautet somit der Hamiltonoperator in Matrixform

$$\langle I m | H_Q | I m' \rangle = \hbar \omega_Q \begin{pmatrix} 10 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & 0 \\ \eta\sqrt{10} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 \\ 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -8 & 0 & \eta\sqrt{10} \\ 0 & 0 & \eta\sqrt{18} & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta\sqrt{10} & 0 & 10 \end{pmatrix} \quad (16)$$

Bei nichtaxialsymmetrischen EFG ist also der Hamiltonoperator nicht mehr diagonal und muß deshalb zur Bestimmung der Energieeigenwerte diagonalisiert werden.

Diagonalisieren des Hamiltonoperators liefert für den Kernspin $I = 5/2$ die Säkulargleichung

$$\left(\frac{E}{\hbar\omega_Q}\right)^3 - 28\left(\frac{E}{\hbar\omega_Q}\right)(\eta^2 + 3) + 160(\eta^2 - 1) = 0 \quad (17)$$

Daraus lassen sich die Energieeigenwerte bestimmen. Man erhält /GerW 69/:

$$E_{\pm 5/2} = 2\alpha\hbar\omega_Q \cos(1/3 \arccos\beta)$$

$$E_{\pm 3/2} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos(1/3 (\pi + \arccos\beta)) \quad (18)$$

$$E_{\pm 1/2} = -2\alpha\hbar\omega_Q \cos(1/3 (\pi - \arccos\beta))$$

$$\text{mit } \alpha = \sqrt{28/3 (3 + \eta^2)} \quad \text{und } \beta = \frac{80 (1 - \eta^2)}{3\alpha}$$

Für $I > 5/2$ können die Energieeigenwerte nur noch numerisch ermittelt werden.

Während sich bei axialer Symmetrie ($\eta=0$) für die auftretenden Übergangsfrequenzen $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$, $\omega_3 = 3\omega_0$ ergibt, stehen die Frequenzen für $\eta \neq 0$ nicht mehr in ganzzahligen Verhältnissen. Dies führt zu einem aperiodischen Verlauf des Störfaktors $G_{22}(t)$. Außerdem stimmt die kleinste beobachtete Frequenz ω_1 nicht mehr mit der Grundfrequenz ω_0 überein. Es gilt jedoch auch für $\eta \neq 0$ die Beziehung $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

2.2. Gestörte Winkelkorrelation

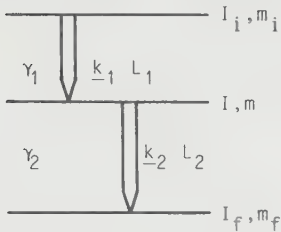


Abb. 1: γ - γ -Kaskade eines Sondenkerns.

Der Zerfall eines angeregten Zustandes $\langle I_i, m_i \rangle$ des Sondenkerns über eine γ - γ -Kaskade nach Abb. 1 sei durch die magnetischen Quantenzahlen bezüglich einer Quantisierungsachse sowie durch die Wellenvektoren der ausgesandten γ -Quanten $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ charakterisiert. L_1 bzw. L_2 sind die Multipolaritäten der γ -Übergänge.

Die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines γ -Quants durch einen radioaktiven Kern hängt im allgemeinen ab vom Winkel zwischen der Kernspinachse und der Emissionsrichtung. Eine anisotrope Strahlungscharakteristik kann nur dann beobachtet werden, wenn die radioaktiven Kerne nicht zufällig orientiert sind. Eine Möglichkeit, eine Orientierung der Kerne zu erreichen, besteht darin, nur diejenigen Kerne zu betrachten, deren Spin in einer bestimmten Richtung liegt. Dies kann man dann realisieren, wenn der Kern durch eine Kaskade zerfällt. Durch Beobachtung der 1. Strahlung in einer festen Richtung $\underline{k}_1$ wählt man ein Kernensemble aus, das eine nichtisotrope Verteilung der Spinrichtungen hat. Beobachtet man das zu einem Zerfall gehörende γ_2 in Koinzidenz mit γ_1 , so erhält man eine winkelabhängige Zählrate, die als Winkelkorrelation bezeichnet wird.

Tritt während der Lebensdauer des isomeren Zwischenniveaus eine Wechselwirkung des Sondenkerns mit einem Störfeld auf, so kommt es zu Übergängen zwischen den m-Unterzuständen des

Zwischenniveaus, die zu einer zeitlichen Modulation der Ausstrahlungscharakteristik führen. Aus der Frequenz dieser zeitlichen Modulation lassen sich bei bekannten Kerneigenschaften Aussagen über die Störfelder, in diesem Fall über den elektrischen Feldgradienten, gewinnen.

Die Winkelverteilung einer polykristallinen Probe läßt sich in folgender Form darstellen:

$$W(\theta, t) = \sum_k A_k(1) A_k(2) G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (19)$$

$A_k(1)$ und $A_k(2)$ sind die Winkelkorrelationskoeffizienten, die von der Kernspinfolge und den Multipolaritäten der entsprechenden γ - γ -Kaskade abhängen. $G_{kk}(t)$ ist der Störfaktor, der die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten beschreibt. $P_k(\cos\theta)$ sind Legendre-Polynome.

Messungen der Quadrupolwechselwirkung in polykristallinen Proben erlauben nicht, die Orientierung des EFG zu bestimmen, da die Winkelverteilung nur noch vom relativen Winkel zwischen den Detektorrichtungen $\underline{k}_1$ und $\underline{k}_2$ abhängt. Für den allgemeinen Fall eines nichtaxialsymmetrischen Feldgradienten ($\eta \neq 0$) in den einzelnen Mikrokristallen erhält man die Störfunktion:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn}(\eta) \cos \omega_n(\eta) t \quad (20)$$

Der zeitabhängige Störfaktor einer polykristallinen Probe läßt sich damit als eine Überlagerung periodischer Funktionen darstellen, wobei die beteiligten Übergangsfrequenzen und deren Amplituden Funktionen des Asymmetrieparameters sind. Im Gegensatz zum axialsymmetrischen Fall stehen die Frequenzen $\omega_n(\eta)$ für $\eta \neq 0$ in keinem ganzzahligen Verhältnis, was zu einer aperiodischen Störfunktion $G_{kk}(t)$ führt.

Für den im Experiment verwendeten Sondenkern ^{111}Cd mit dem Spin des isomeren Niveaus von $I = 5/2$ reduziert sich die Winkelverteilung mit $A_2(1)A_2(2) = A_{22}$ unter Vernachlässigung von A_{44} auf:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2(\cos\theta) \quad (21)$$

3. Experiment

3.1. Sondenkern

Zur Untersuchung des elektrischen Feldgradienten wurde der Sondenkern ^{111}Cd verwendet, der durch Elektroneneinfang aus dem Mutterisotop ^{111}In entsteht. Die Mutteraktivität wurde in Form HCl-saurer $^{111}\text{InCl}_3$ -Lösung (Fa. Amersham-Buchler GmbH, Braunschweig) bezogen. Die für die Messung der Winkelkorrelation verwendete γ -Kaskade ist in Abbildung 2 im Zerfallsschema des ^{111}Cd -Kerns dargestellt.

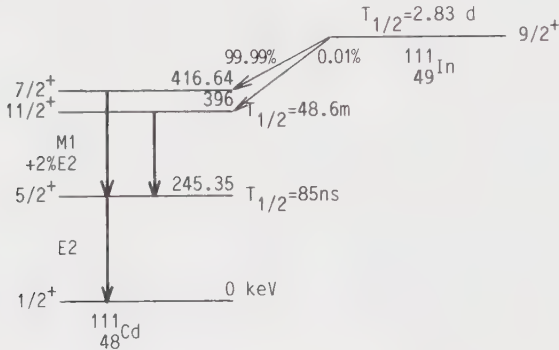


Abb. 2: Zerfallsschema des Sondenkern ^{111}Cd (nach LedS 78).

Die γ -Übergänge besitzen die Energien $E_{\gamma_1} = 171 \text{ keV}$ und $E_{\gamma_2} = 245 \text{ keV}$. Das isomere Zwischenniveau mit dem Spin $I = 5/2$ hat eine Halbwertszeit von 85 nsec und ein Quadrupolmoment von $0.77(12) \text{ b/Wit } 76/$. Die Spinfolge und die Multipolaritäten dieser Kaskade führen zu einer einfachen Form der Winkelkorrelation. Die für die γ -Übergänge in ^{111}Cd auftretenden Winkelkorrelationskoeffizienten besitzen die Werte:

$$A_{22} = A_2(1)A_2(2) = -0.1789$$

$$A_{44} = A_4(1)A_4(2) = -0.0015$$

Da $A_4(1)A_4(2) \ll A_2(1)A_2(2)$ ist, läßt sich die Summation in der Winkelkorrelation auf $k_{\max} = 2$ beschränken und man erhält die einfache Winkelkorrelation, die in Gleichung 19 angegeben ist.

3.2. Probenherstellung

Die zur Messung der in dieser Arbeit beschriebenen Indiumverbindungen verwendeten Proben wurden ohne Ausnahme durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Mengen an Indium und Selen bzw. Tellur hergestellt.

Zu diesem Zweck wurden zunächst die radioaktiven ^{111}In -Kerne auf ein Stück Indiumblech aufelektrolysiert, bis dieses die zur Messung notwendige Aktivität hatte. Das so erhaltene radioaktive Indium wurde zusammen mit der entsprechenden Menge an Selen bzw. Tellur in eine Glasampulle gegeben, diese evakuiert und zugeschmolzen. Die Verbindungen In_2Te_3 , InTe , In_2Se_3 und InSe konnten dann hergestellt werden, indem die Glasampullen bis jeweils knapp über den Schmelzpunkt der gewünschten Verbindung erhitzt und für einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten wurden. Zur Messung der Winkelkorrelation wurde nach Abkühlen der Schmelze die erhaltene Substanz im Mörser pulverisiert und abermals in ein evakuiertes Glasrohr eingeschmolzen.

3.3. Datenerfassung, Auswertung, Meßgröße

Zur Messung der gestörten γ - γ -Winkelkorrelation der von den Sondenkernen emittierten γ -Strahlung wurde eine Standardapparatur mit vier Detektoren verwendet. Die im Experiment beobachtete Größe ist die Koinzidenzzählrate für den Nachweis von γ_1 und γ_2 , aufgenommen als Funktion der Zeit t nach Bevölkerung des isomeren Niveaus mit der Lebensdauer τ unter einem festen Winkel θ zwischen Start- und Stopptektor:

$$N(\theta, t) = N_0 \exp(-t/\tau) W(\theta, t) + U_0 \quad (22)$$

Dabei rührt der zeitunabhängige Untergrund U_0 von zufälligen Koinzidenzereignissen her und muß zur Auswertung von den Spektren subtrahiert werden. Es wurden je zwei Spektren mit der Detektorstellung von $\pi/2$ bzw. π aufgenommen.

Bezeichnet man die Koinzidenzzählraten der $\pi/2$ -Koinzidenzen mit N_{AD} und N_{BC} , die der π -Koinzidenzen mit N_{AC} und N_{BD} , so läßt sich der interessierende Störfaktor $G_{22}(t)$ näherungsweise aus folgendem Ausdruck erhalten:

$$R(t) = 2/3 \left[\left(\frac{N_{AC} N_{BD}}{N_{AD} N_{BC}} \right)^{1/2} - 1 \right] \approx A_{22} G_{22}(t) \quad (23)$$

Da sich die Nachweiswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zähler und die Raumwinkel in dieser Gleichung herauskürzen, muß keine besondere Sorgfalt beim Zentrieren der Probe aufgewendet werden. Aus (23) und (22) erhält man:

$$R(t) = 2/3 \left[\frac{W(\pi, t)}{W(\pi/2, t)} - 1 \right] \quad (24)$$

Einsetzen von (21) in (24) ergibt:

$$R(t) = 2/3 \left[\frac{1 + A_{22} G_{22}(t) - 1 + 1/2 A_{22} G_{22}(t)}{1 - 1/2 A_{22} G_{22}(t)} \right] \approx A_{22} G_{22}(t) \quad (25)$$

Aus den vier gemessenen Spektren erhält man also mit Hilfe der Gleichung (23) das Modulationsspektrum $R(t)$, dem mit einem least-squares-fit eine Funktion der Form

$$R(t) = A_{22}^{\text{eff}} \left[s_{20} + \sum_{i=1}^3 s_{2i}(\eta) \left\{ \exp - \frac{1}{2} [\delta n_i(\eta)(t-t_0)]^2 \right\} \cdot \right. \\ \left. \cdot \cos \omega_i(\eta)(t-t_0) \right] \quad (26)$$

angepaßt wurde.

Dem Fit entnimmt man die Quadrupolkopplungskonstante ν_Q , die effektive Anisotropie A_{22}^{eff} sowie den Dämpfungsparameter δ . Dabei weicht A^{eff} infolge der endlichen Raumwinkel der Detektoren vom theoretischen Wert A_{22} ab. Typisch verwendete Abstände zwischen Probe und Detektor von ca. 5 cm ergeben für die verwendeten Zähler eine Raumwinkelkorrektur /FeiF 55/
 $A_{22} = A_{22}^{\text{eff}} / 0.75$.

4. Beschreibung der untersuchten Substanzen und der Meßergebnisse

Mit Verbindungshalbleitern der Form $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, A^IB^{VII} , die alle im Zinkblende- (Sphaleritstruktur) bzw. Wurtzitgitter kristallisieren, beschäftigten sich in den letzten Jahren sehr viel Arbeiten. Diese Verbindungen, zusammen mit den Elementhalbleitern, waren wichtig bei der Entwicklung der Halbleitertheorie. Ebenfalls Zinkblende- bzw. Wurtzitstruktur hat die noch weniger bekannte Gruppe der $A_2^{III}B_3^{VI}$ Halbleiter.

Hahn und Klinger /HahK 49/ zeigten bereits, daß diese Verbindungen zu den einfachsten Typen mit Defektstruktur zählen. Einige der kristallographisch gleichwertigen Positionen sind nur teilweise besetzt. $A_2^{III}B_3^{VI}$ -Verbindungen sind defekt bezüglich der Besetzung der Kationenpositionen. In diesen Verbindungen mit Sphaleritstruktur bilden große Anionen ein dicht gepacktes kubisches Gitter, in dem die Kationen 2/3 der Tetraederplätze besetzen. Die große Anzahl intrinsischer Defekte in diesen Halbleitern beeinflußt sehr stark die Bewegung und Streuung der Ladungsträger, wie von Welker /Wel 56/ ausgearbeitet wurde.

4.1. In_2Te_3

4.1.1. Struktur und elektronische Eigenschaften

In_2Te_3 ist ein typischer Vertreter der Halbleiter mit Defektstruktur und existiert in 2 Modifikationen (α - und β -Phase).

In der β -Phase, die stabil ist bei Temperaturen $> 550\text{ C}$, besetzen die Indiumatome statistisch verteilt tetraedrische Leerstellen im kubisch dicht gepackten Gitter des Tellurs. Dementsprechend ist die β -Phase ungeordnet was die Kationen-leerstellen angeht.

Die α -Phase ist stabil bei Temperaturen $< 500\text{ C}$. Sie ist charakterisiert durch eine geordnete Verteilung der Indium-atome. In Tabelle 1 sind die Angaben zur Gitterstruktur der α -Phase nach /ZasS 61/ zusammengefaßt.

Tabelle 1: Strukturdaten für $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ nach /ZasS 61/.

Kristallsystem	Kubisch
Gitterkonstante	$a = 18.5\text{ \AA}$
Zahl der Formel-einheiten pro Einheitszelle	$Z = 36$
Raumgruppe	$F\bar{4}3m - T_d^2$
Besetzte Punktlagen	24 In in (24f) mit $x = 1/3$ 48 In in (48h) mit $x = 1/6$ und $z = 0$ 4 Te in (4c) 16 Te in (16e) mit $x = 1/12$ 16 Te in (16e) mit $x = 7/12$ 24 Te in (24g) mit $x = 1/12$ 48 Te in (48h) mit $x = 1/12$ und $z = 3/12$

In Abb. 3 ist ein kleiner Ausschnitt aus der Einheitszelle gezeigt. Dargestellt sind vier Indiumatome (kleine Kreise) in der Ebene $z = 6/12$ und die dazugehörigen nächsten Tellurnachbarn in den Ebenen $z = 5/12$ und $z = 7/12$. In der Abbildung sind die zwei unterschiedlichen Indiumgitterplätze (24f und 48h) zu erkennen, beide mit vierfacher Koordination.

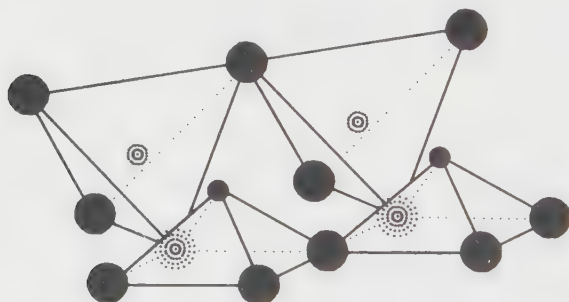


Abb. 3: Umgebung der zwei Indiumgitterplätze
im α - In_2Te_3 Gitter.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Zhuze et al. /ZhuS 61/ gemessen und ist in Abb. 4 dargestellt.

Aus der halblogarithmischen Auftragung kann für den Bandabstand ein Wert von $E_g = 1.14$ eV entnommen werden. Die Probe zeigt Eigenleitung im Temperaturbereich $203 \text{ K} \leq T \leq 673 \text{ K}$. Messungen an β - In_2Te_3 zeigen, daß für beide Modifikationen der Bandabstand identisch ist.

Aus den Halleffekt- und Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich, daß die Elektronenbeweglichkeit im gesamten Bereich der

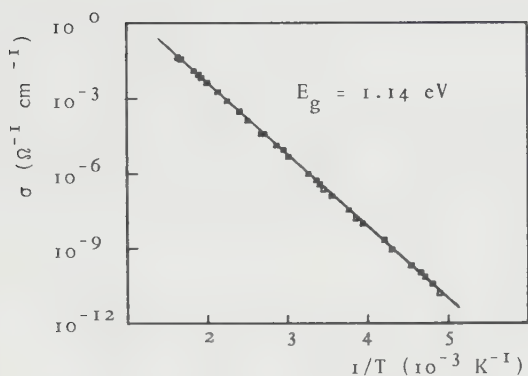


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ Probe nach /ZhuS 61/.

Eigenleitung temperaturunabhängig ist. Dies wird zurückgeführt auf die große Anzahl an intrinsischen Defekten (ca. $5.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ Kationenleerstellen), sodaß die Streuung an neutralen Störstellen den Hauptmechanismus für die Beweglichkeit der Ladungsträger darstellt.

4.1.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung

Die Temperaturabhängigkeit der statischen elektrischen Quadrupolwechselwirkung wurde im Bereich zwischen 15 K und 824 K gemessen. Dabei wurden zwei Wechselwirkungsfrequenzen von $\nu_Q \approx 100$ MHz und $\nu_Q \approx 150$ MHz beobachtet. In Abb. 6 sind die Meßergebnisse dargestellt.

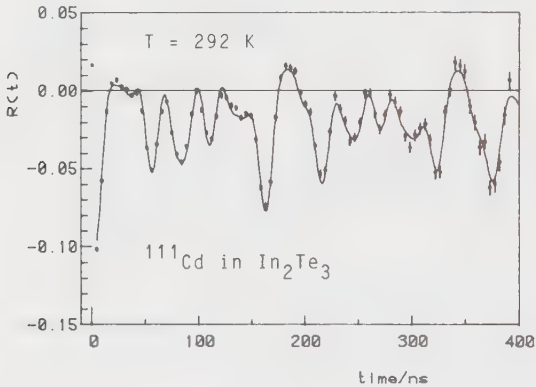


Abb. 5: Typisches Zeitspektrum für ^{111}Cd in In_2Te_3 bei $T = 292 \text{ K}$. Die eingezeichnete Kurve ist das Ergebnis eines least-square-fit nach Gl. (26).

Das Auftreten zweier Wechselwirkungsfrequenzen ist im Einklang mit den oben beschriebenen Gitterdaten, die zwei unterschiedliche Indiumgitterplätze beinhalten. Der an den beiden Plätzen gemessene EFG ist nicht axialsymmetrisch. Die entsprechenden Asymmetrieparameter haben die Werte $\eta_1 = 0.25(1)$ und $\eta_2 = 0.14(1)$. Eine mitgefittete Verteilung liefert für δ einen Wert $< 2\%$, so daß angenommen werden kann, daß die Sondenatome sich auf einheitlichen Gitterplätzen

befinden. In Abb. 5 ist ein typisches Zeitspektrum für $T = 292$ K dargestellt.

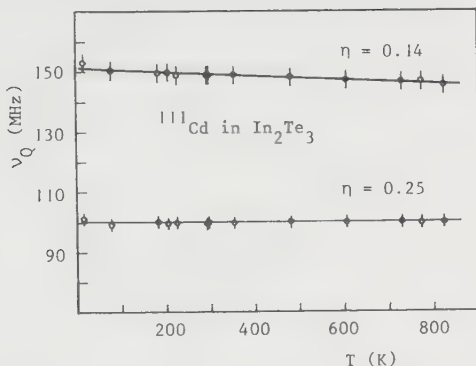


Abb. 6: T-Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten für ^{111}Cd in In_2Te_3 .

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich erweist sich der elektrische Feldgradient als unabhängig von der Temperatur (ebenso wie die Elektronenbeweglichkeit).

Nach den Angaben über die Gitterstruktur sind die beiden unterschiedlichen Indiumplätze im Verhältnis 2:1 besetzt. Für die Amplituden der beiden beobachteten Frequenzen sollte man demnach ebenfalls ein Verhältnis von ungefähr 2:1 erwarten. Die Meßdaten zeigen jedoch einen Wert von $A_1/A_2 \approx 1$.

Die andere Frage, warum in einem kubischen Kristallgitter überhaupt ein EFG auftritt, könnte damit erklärt werden, daß durch die Existenz von nichtbesetzten Kationenplätzen die kubische Symmetrie aufgehoben wird.

Der α - β -Phasenübergang liegt nach /ZasS 61/ im Temperaturbereich zwischen 500 C und 550 C. Die höchste Temperatur, bei der gemessen wurde, betrug 551 C. Die bei dieser Messung beobachteten Amplituden der beiden Frequenzen waren ungefähr einen Faktor 2 kleiner als im übrigen Temperaturbereich, was auf den beginnenden Phasenübergang zurückgeführt werden kann.

4.2. InTe

4.2.1. Struktur und elektronische Eigenschaften

Nach /SchD 55/ besitzt die Verbindung InTe ein tetragonales Kristallgitter. In Tabelle 2 sind diese Daten zusammengestellt.

Tabelle 2: Strukturangaben für die Verbindung InTe nach /SchD 55/.

Kristallsystem	Tetragonal
Gitterkonstanten	$a = 8.440 (5) \text{ \AA}$ $c = 7.130 (5) \text{ \AA}$
Zahl der Formel-einheiten pro Einheitszelle	$Z = 8$
Raumgruppe	$I4/mcm - D_{4h}^{18}$
Besetzte Punktlagen	4 In in 4(a) 4 In in 4(b) 8 Te in 8(h)
reduzierte Koordinaten	$x_{\text{Te}} = 0.180 (5)$

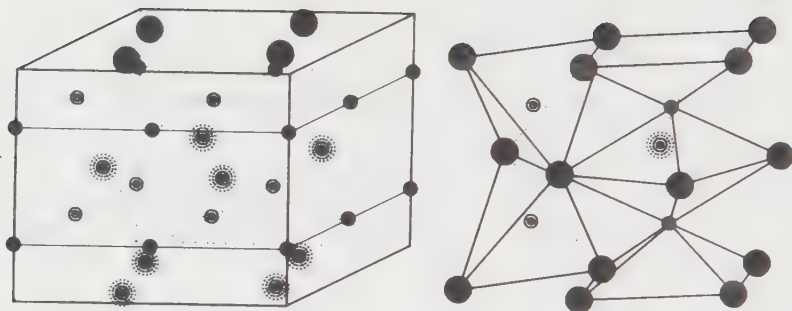


Abb. 7: Kristallstruktur der Verbindung InTe.

In Abb. 7 ist die aus obigen Daten sich ergebende Kristallstruktur dargestellt. Die linke Seite der Abbildung zeigt die tetragonale Einheitszelle. Dabei stellen die kleineren Kreise die Indiumatome dar, während die größeren Kreise die Telluratome symbolisieren.

Im rechten Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt aus dem Kristallgitter gezeigt, der die Koordinationsverhältnisse verdeutlichen soll. Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, gibt es zwei unterschiedliche Gitterplätze für die In-Atome.

Ein Teil der Indiumatome (Punktlage 4a) befindet sich in verschränkten Hexaedern mit der Koordinationszahl 8. Der andere Teil der Indiumatome (Punktlage 4b) hat die Koordinationszahl 4 und befindet sich in den Mittelpunkten von Te-Tetraedern.

Der In-Te-Abstand des vierfach koordinierten Indiumplatzes beträgt $2.79 \text{ \AA}$ und der entsprechende Abstand des achtfach koordinierten Indiumplatzes $3.57 \text{ \AA}$.

Über die elektronischen Eigenschaften der Verbindung InTe ist nur sehr wenig bekannt. Sowohl von halbleitendem als auch von metallischem Verhalten wird berichtet /GusA 70, DovE 76/.

4.2.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung

Der elektrische Feldgradient wurde im Temperaturbereich zwischen 84 K und 817 K gemessen. Ähnlich wie beim Elementhalbleiter Tellur und den Verbindungshalbleitern Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 ist ein Ansteigen des EFG mit der Temperatur zu beobachten. Auch die Größe der Quadrupolkopplungskonstante liegt im gleichen Bereich wie bei den oben genannten Substanzen. In

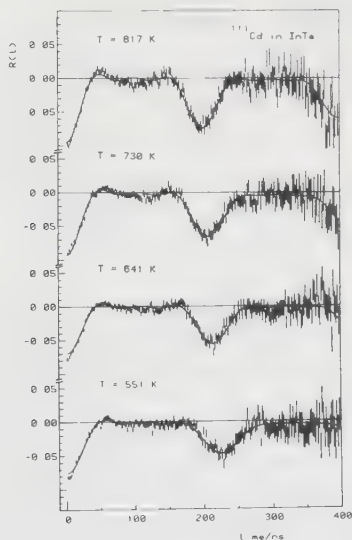


Abb. 8: Zeitspektren für ^{111}Cd in InTe bei verschiedenen Temperaturen.

Abb. 8 sind einige Zeitspektren für verschiedene Temperaturen gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante ist in Abb. 9 dargestellt.

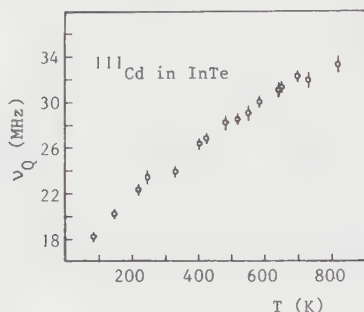


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstante für ^{111}Cd in InTe.

Die Spektren wurden mit einer Frequenz und einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ gefittet. Die Frequenzverteilung ist relativ groß ($\approx 10\%$) und nimmt mit fallender Temperatur leicht zu, wie in Abb. 8 zu erkennen ist.

Nach den Gitterdaten der Tabelle 2 gibt es im InTe-Gitter zwei unterschiedliche Gitterplätze. Beobachtet wird aber nur ein Feldgradient. Dafür könnte es folgende Erklärungen geben: Entweder besitzt einer der beiden Gitterplätze kubische Symmetrie, so daß an diesem Ort kein EFG existiert (dies könnte für den Tetraederplatz zutreffen), oder die beiden EFG-Werte liegen dicht beieinander, so daß sie nicht aufgelöst werden. Der zweite Fall würde den großen Wert der Verteilung möglicherweise erklären.

4.3. In_2Se_3

4.3.1. Struktur und elektronische Eigenschaften

Die Verbindung In_2Se_3 hat mehrere strukturelle Modifikationen. Insbesondere gibt es komplizierte Tieftemperaturphasen, über die noch kein einheitliches Bild existiert.

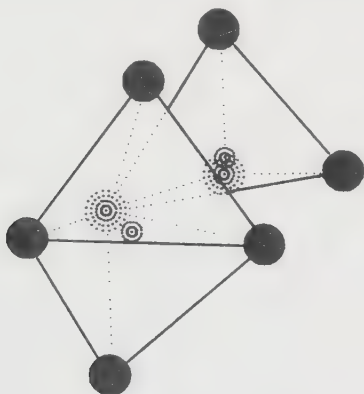


Abb. 10: Tetragonal und pentagonal koordinierter Indiumplatz (kleine Kreise) im $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ Gitter.

Obwohl es mehrere Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronenbeugung gibt [SlaE 63, LikG 72, LikC 78, Sem 61, SemA 61, LanT 74, OsaM 66/], sind die unterschiedlichen Strukturen und ihre Übergangstemperaturen nicht eindeutig geklärt. Nach [KruG 81/] sind die Strukturangaben für die α -Phase nach [LikC 78/] die einzigen, die zumindest qualitativ mit den Ergebnissen von EFG-Messungen im Einklang sind. Für die β -

Tabelle 3: Strukturdaten für die Verbindung In_2Se_3
nach /LikC 78/.

Kristallsystem	Hexagonal																								
Gitterkonstanten	a = 7.11 (2) Å c = 19.34 (3) Å																								
Zahl der Formel- einheiten pro Einheitszelle	Z = 6																								
Raumgruppe	P6 ₁ - C ₆ ²																								
Besetzte Punktlagen	6(a)																								
reduzierte Koordinaten	<table><tr><td></td><td>x</td><td>y</td><td>z</td></tr><tr><td>In(1)</td><td>.6858(6)</td><td>-.0111(7)</td><td>.13845</td></tr><tr><td>In(2)</td><td>.3416(6)</td><td>.3260(7)</td><td>.1663 (3)</td></tr><tr><td>Se(1)</td><td>.3026(9)</td><td>-.0437(8)</td><td>.1348 (4)</td></tr><tr><td>Se(2)</td><td>.0250(9)</td><td>.6530(9)</td><td>.1235 (3)</td></tr><tr><td>Se(3)</td><td>.7258(8)</td><td>.6530(9)</td><td>.1582 (4)</td></tr></table>		x	y	z	In(1)	.6858(6)	-.0111(7)	.13845	In(2)	.3416(6)	.3260(7)	.1663 (3)	Se(1)	.3026(9)	-.0437(8)	.1348 (4)	Se(2)	.0250(9)	.6530(9)	.1235 (3)	Se(3)	.7258(8)	.6530(9)	.1582 (4)
	x	y	z																						
In(1)	.6858(6)	-.0111(7)	.13845																						
In(2)	.3416(6)	.3260(7)	.1663 (3)																						
Se(1)	.3026(9)	-.0437(8)	.1348 (4)																						
Se(2)	.0250(9)	.6530(9)	.1235 (3)																						
Se(3)	.7258(8)	.6530(9)	.1582 (4)																						

Phase sind die Verhältnisse komplizierter, wie weiter unten noch beschrieben wird, so daß im folgenden nur die Kristallstruktur der α -Phase nach /LikC 78/ beschrieben werden soll. In Tab. 3 sind diese Daten zusammengestellt.

$\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ kann als eine gestörte wurtzitähnliche Struktur angesehen werden, in der die Indiumatome entweder tetraedrisch oder pentagonal koordiniert sind. In Abb. 10 ist sowohl

ein 4-fach koordinierter als auch ein 5-fach koordinierter Indiumplatz gezeigt.

Wie die meisten III-VI-Verbindungen der allgemeinen Form A_2B_3 ist In_2Se_3 sowohl in der α - als auch in der β -Phase ein Halbleiter /BidP 71/. Der Bandabstand liegt in beiden Fällen zwischen 1.2 eV und 1.5 eV. Der α - β -Phasenübergang bei ca. 200 °C konnte auch bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden.

4.3.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung

Über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Quadrupolwechselwirkung mit dem Sondenkern ^{111}Cd gibt es bereits eine Messung von Krusch und Gardner /KruG 81/. Ziel dieser Untersuchung war es, mit Hilfe der TDPAC-Methode mehr Information über die verschiedenen Phasen im In_2Se_3 bei höheren Temperaturen zu bekommen. Die Autoren interpretieren ihre Daten mit vier verschiedenen Phasen:

α -Phase zwischen Raumtemperatur und ca. 473 K.

β -Phase zwischen ca. 473 K und ca. 823 K.

Diese beiden Phasen sind seit längerer Zeit bekannt und Gegenstand zahlreicher Strukturuntersuchungen gewesen.

β' -Phase zwischen ca. 823 K und 993 K.

Diese Phase ist in der Literatur bisher nicht bekannt und wird von den Autoren neu eingeführt.

γ -Phase bei Temperaturen größer 993 K.

Kubische Phase, die z.B. in Übereinstimmung mit /LikG 72/

ist.

Die in dieser Arbeit gemessene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten in der Verbindung In_2Se_3 war unabhängig von der oben genannten Untersuchung.

Der EFG wurde im Temperaturbereich zwischen 289 K und 844 K gemessen.

Dazu wurden verschiedene Proben verwendet, die alle durch Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Mengen an Indium und Selen hergestellt wurden. Die Ergebnisse sind in der Abb. 11

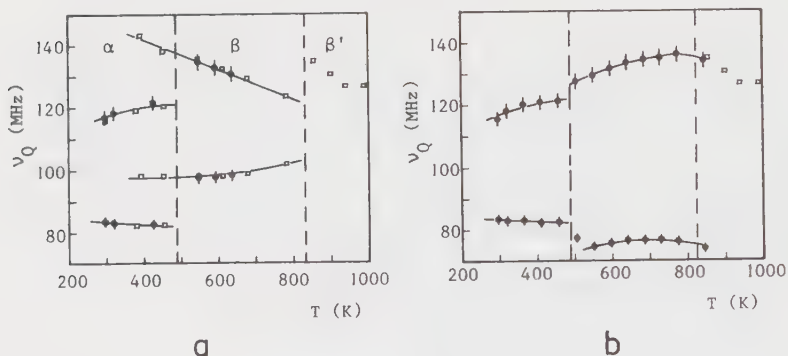


Abb. 11: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Quadrupolwechselwirkung in In_2Se_3 .

zusammengefaßt. Mit eingezeichnet sind die Daten nach /KruG 81/ als offene Rechtecke. Die senkrechten strichlierten Linien trennen die verschiedenen Phasen voneinander.

Im Temperaturbereich $289 \text{ K} < T < 473 \text{ K}$ (α -Phase) ergaben alle

Proben die gleiche Abhängigkeit, auch in Übereinstimmung mit /KruG 81/. Die Spektren lassen sich beschreiben mit zwei Frequenzen mit jeweils einem Asymmetrieparameter $\eta = 0$. Ein charakteristisches Spektrum ist in Abb. 12a gezeigt.

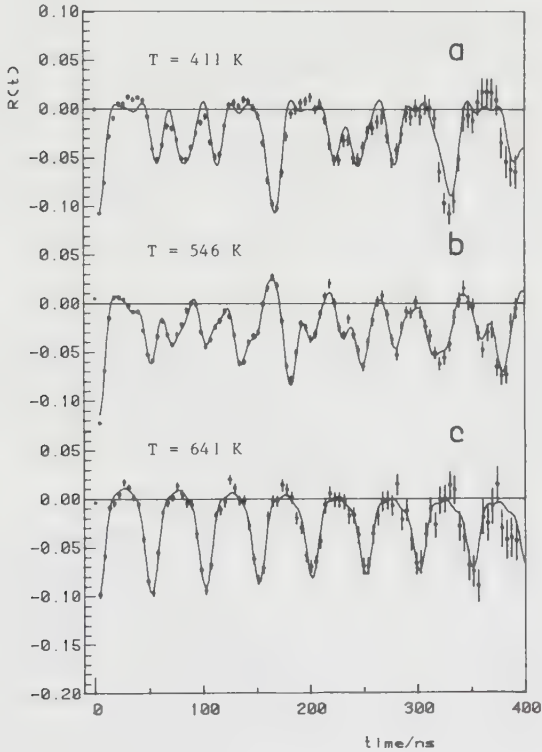


Abb. 12: Zeitspektren für die verschiedenen Phasen in der Verbindung In_2Se_3 .

Der Phasenübergang bei ca. 473 K lieferte jedoch je nach

Probe entweder die in Abb. 11a oder die in Abb. 11b gezeigten Ergebnisse. Im Fall a sind die Spektren gefittet worden mit zwei Frequenzen, die jedoch unterschiedliche η -Werte haben. Beide Asymmetrieparameter sind temperaturabhängig und variieren zwischen 0.2 und 0.4! Außerdem läßt sich diese Phase unterkühlen, wie ebenfalls aus der Abbildung ersichtlich ist. Ein für diese Phase typisches Zeitspektrum ist in Abb. 12b gezeigt.

Der Fall b ist meines Wissens bis jetzt noch nicht berichtet worden. Die Modulationsspektren für diese Phase wurden wieder mit zwei Frequenzen gefittet. Die Asymmetrieparameter haben die Werte $\eta_1=0$ und $\eta_2=1$. In Abb. 12c ist ein für diesen Fall typisches Zeitspektrum dargestellt.

Im Temperaturbereich zwischen ca. 473 K und 823 K (mit β bezeichneter Temperaturbereich in der Abb. 11) scheinen also zwei energetisch gleichberechtigte Strukturen vorzuliegen. Der Frage, unter welchen experimentellen Bedingungen sich manchmal die eine Struktur und manchmal die andere bildet, wurde in dieser Arbeit nicht nachgegangen.

In Abb. 12b sind die vier Meßpunkte, die von Krusch und Gardner der β' -Phase zugeordnet werden, mit eingezeichnet. Sie schließen überrschend gut an die vorherige Meßkurve an, so daß vermutet werden kann, daß die als β' bezeichnete Phase sich unter Umständen schon bei Temperaturen um 473 K unter Auslassen der β -Phase bildet. Allein die Tatsache, daß sich die Asymmetrieparameter mit der Temperatur ändern, deutet auf die Instabilität der mit β bezeichneten Phase hin.

Die Vielfalt an Strukturberichten über die Verbindung In_2Se_3 spiegelt sich auch in den Resultaten von TDPAC-Untersuchungen wider.

4.4. InSe

4.4.1. Struktur und elektronische Eigenschaften

Die kristallographischen Daten des Verbindungshalbleiters InSe nach /LikC 75/ sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Verbindung hat eine hexagonale Schichtstruktur, die aus Schichtpaketen aufgebaut ist. Diese Schichtpakete sind in Richtung der c-Achse gestapelt. Jedes Paket enthält zwei Ebenen mit Indiumatomen und zwei Ebenen mit Selenatomen mit

Tabelle 4: Strukturdaten der Verbindung InSe nach /LikC 75/.

Kristallsystem	Trigonal
Gitterkonstanten	$a_h = 4.00 (1) \text{ \AA}$ $c_h = 25.32 (3) \text{ \AA}$
Zahl der Formel- einheiten pro Einheitszelle	$Z = 6$
Raumgruppe	$R3m - C_{3v}^5$
Besetzte Punktlagen	3(a)
reduzierte Koordinaten	$z_{\text{In}(1)} = 0$ $z_{\text{Se}(1)} = 0.8281(2)$ $z_{\text{In}(2)} = 0.1114(2)$ $z_{\text{Se}(2)} = 0.6165(2)$

der Schichtenfolge Se-In-In-Se. In Abb. 13 ist diese Struktur dargestellt.

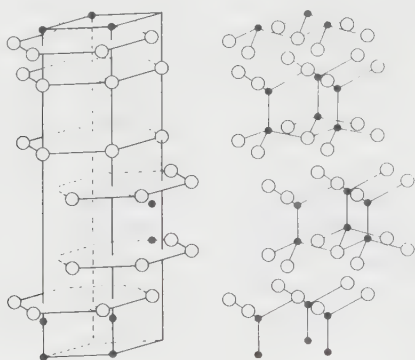


Abb. 13: Kristallstruktur der Verbindung InSe.

Volle Kreise = Indium

Offene Kreise = Selen

Diese Pakete sind gemäß einer dichtesten Packung mit der Packungsfolge ABC gestapelt. Die Bindung zwischen den Paketen ist sehr schwach. Dies hat eine ausgezeichnete basale Spaltbarkeit zur Folge. Betrachtet man die InSe-Struktur vom Standpunkt der Koordination, dann ist die tetraedrische Koordination der Indiumatome zu sehen. Jedes Indiumatom ist von drei Selenatomen und einem Indiumatom umgeben.

Der Abstand zwischen zwei nächste Indiumatome beträgt 2.821 Å und der kleinste In-Se-Abstand beträgt 2.635 Å. Dies ist kleiner als die Summe der atomaren ($1.55 + 1.16 = 2.71$ Å) Abstände. Dieser Umstand deutet auf kovalente Bindungsverhältnisse hin.

Wie aus der Abb. 13 und der Besetzung der Punktlagen der

Raumgruppe R3m zu ersehen ist, sind alle Indiumplätze äquivalent. Bei der Winkelkorrelationsmessung ist also nur ein Feldgradient zu erwarten.

InSe ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke. Der Bandabstand bei 30 K beträgt nach /HasK 78/ $E_g = 1.32$ eV. Die Temperaturabhängigkeit der Hallbeweglichkeit wurde von /KovS 82/ untersucht. Dabei stellten die Autoren im beobachteten Temperaturbereich von 77 K bis 400 K eine $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit fest.

4.4.2. Ergebnisse der TDPAC-Messung

Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 20 K und 865 K. In Abb. 14 sind einige $R(t)$ -Spektren dargestellt.

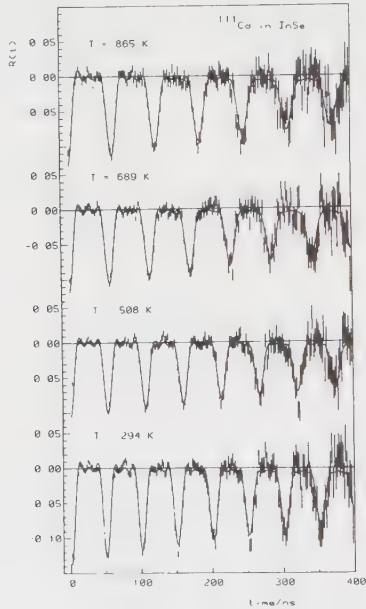


Abb. 14: Einige Zeitspektren für die Quadrupolwechselwirkung von ^{111}Cd in InSe .

Die Spektren wurden mit einer Wechselwirkungsfrequenz und einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ gefittet. Die Frequenzverteilung beträgt weniger als 2 %. Dabei wurde eine lorentzförmige Verteilung angenommen. Diese Ergebnisse sind

im Einklang mit den oben beschriebenen Daten über die Kristallstruktur. Wie aus der Tabelle 4 und der Abbildung 13 zu ersehen ist, gibt es nur einen kristallographisch gleichwertigen Indiumgitterplatz. Aus der mit 0 verträglichen Frequenzverteilung kann man schließen, daß alle Sondenkerne den gleichen Platz im Kristallgitter einnehmen.

In Abb. 15 ist die Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten über einer $T^{3/2}$ -Temperaturskala aufgetragen. Im Vergleich dazu ist im rechten Teil der Abbildung die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit, ebenfalls in einer skalierten Darstellung, abgebildet. In beiden Auftragungen sind die jeweiligen Regressionsgeraden mit eingezeichnet.

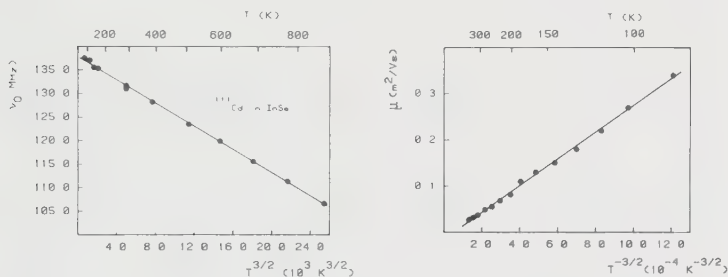


Abb. 15: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Feldgradienten und der Elektronenbeweglichkeit.

Der Vergleich zwischen der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten und der Elektronenbeweglichkeit läßt die Vermutung zu, daß zwischen diesen beiden festkörperphysikalischen Größen unter Umständen ein Zusammenhang bestehen könnte. Diese Vermutung wird bestärkt durch die Daten in

der Verbindung In_2Te_3 , bei der sich beide Größen als temperaturunabhängig erwiesen.

5. Diskussion

5.1. Parametrisierung des EFG und Modellvorstellungen zu dessen Temperaturabhängigkeit in Metallen

Die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment des Sondenkerns und dem elektrischen Feldgradienten wird gewöhnlich als eine Überlagerung verschiedener Einzelbeiträge angesehen. Diese Beiträge werden getrennt berechnet. Man unterscheidet üblicherweise die folgenden Komponenten /WatG 65/:

Die Z-fach geladenen Ionen des gesamten Gitters verursachen den ersten Beitrag. Dies gilt nur, wenn das Gitter eine nichtkubische Symmetrie aufweist (eq_{latt}).

Durch die nichtsphärische Verteilung der Leitungselektronen in der unmittelbaren Umgebung des Sondenkerns entsteht ein zweiter Beitrag zum EFG (eq_{loc}).

Der Gitterfeldgradient eq_{latt} und der von den Leitungselektronen verursachte Feldgradient eq_{loc} bewirken eine Deformation der abgeschlossenen Elektronenschalen des Sondenatoms. Dies wird durch die entsprechenden Sternheimerfaktoren γ_{∞} und R_Q berücksichtigt /Ste 50, FeiJ 69/.

Der elektrische Feldgradient am Sondenkernort hat somit die Form:

$$eq = (1 - \gamma_{\infty}) eq_{latt} + (1 - R_Q) eq_{loc} \quad (27)$$

Eine hiervon abweichende Art der Darstellung des effektiven EFG wurde von Raghavan et al. /RagK 75/ vorgeschlagen.

Das von den Autoren analysierte Datenmaterial deutet mit Ausnahme einiger Fälle auf eine Proportionalität zwischen eq_{latt} und eq_{loc} hin, wobei sich beide Beiträge im Vorzeichen unterscheiden. Man erhält anstelle der additiven Überlagerung der einzelnen Beiträge zum Feldgradienten den folgenden Ausdruck:

$$eq = eq_{latt} (1 - \gamma_{\infty}) (1 - K) \quad \text{mit } K \approx 3 \quad (28)$$

Zur Interpretation der Temperaturabhängigkeit liefert dieser empirische Zusammenhang ("universelle Raghavan Korrelation") jedoch keine Anhaltspunkte. Darüberhinaus ist die ehemals überzeugende Einfachheit der "universellen Korrelation" praktisch nicht mehr vorhanden, wenn man alle bis heute bekannten Daten zusammennimmt /Via 83/. Die Daten sind nicht mehr auf die Quadranten II und IV beschränkt und die Streuung ist so groß, daß von einer Korrelation nicht mehr die Rede sein kann.

Bis heute existiert noch kein Modell, das die empirisch gefundene Temperaturabhängigkeit des EFG in Metallen /ChrH 76/

$$eq(T) = eq(0) (1 - B T^{3/2}) \quad (29)$$

zufriedenstellend erklärt. Die verschiedenen theoretischen Ansätze unterscheiden sich in uen Annahmen über die Ursachen für die Temperaturabhängigkeit des EFG.

Die Arbeit von /DasP 61/ zeigt, daß Gitterparameteränderungen allein die experimentellen Ergebnisse nicht beschreiben können.

Quitmann und Mitarbeiter /QuiN 74/ übertrugen die Vorstel-

lungen von Bayer und Kushida /Bay 51, KusB 56/, die diese im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit des EFG in Ionen- und Molekulkristallen entwickelten, auf Metalle und näherten das mittlere Auslenkungsquadrat der Gitterbausteine in Debye-Näherung an. Dabei erhält man für $T > \Theta_D$ eine lineare, für $T < \Theta_D$ eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Modell der Quadrupolorientierungswellen /Heu 75/, ähnlich der Bloch'schen Spinwellen Theorie, liefert zwar eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit, konnte sich aber nicht durchsetzen.

Jena /Jen 76/ berechnete die Temperaturabhängigkeit des elektronischen Anteils zum EFG, indem er die Elektronenwellenfunktionen nach ebenen Wellen entwickelte. Diese Rechnungen beschreiben die Ergebnisse nur für $T < \Theta_D$ befriedigend.

Einen vorläufigen Abschluß stellt das Modell von Nishiyama und Riegel /NisR 78/ dar, das auf der gleichzeitigen Behandlung der elektronischen Abschirmung der Ionen und der thermisch angeregten Schwingung dieser Ionen um ihre Ruhelage basiert.

5.2. Elektrischer Feldgradient und Beweglichkeit

Über die Temperaturabhängigkeit des EFG in Halbleitern gibt es noch nicht sehr viele Untersuchungen. Erst in jüngster Zeit verstärkten sich die Aktivitäten auf diesem Gebiet der Hyperfeinwechselwirkung.

Nachdem es eine Zeit lang so aussah, als sei es ein Charakteristikum der Halbleiter, daß der EFG einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt, so zeigen die in dieser

Arbeit vorgestellten Meßergebnisse, daß ein allgemeines Kriterium für die Temperaturabhängigkeit des EFG in Halbleitern nicht angegeben werden kann. Im Gegensatz zu den Metallen, wo der EFG in fast allen Fällen durch ein $T^{3/2}$ -Potenzgesetz in erster Näherung beschrieben werden kann, sind die in Halbleitern bis jetzt gefundenen Temperaturabhängigkeiten vielfältiger Natur:

InTe zeigt eine positive Temperaturabhängigkeit, ähnlich wie in den Systemen ^{111}Cd in Te, ^{111}Cd in Sn_2Te_3 und ^{111}Cd in Bi_2Te_3 .

In der Verbindung In_2Te_3 mit einem Bandabstand von 1,14 eV wird überhaupt keine Temperaturabhängigkeit beobachtet.

InSe mit $E_g = 1,34$ eV zeigt sogar die für Metalle charakteristische $T^{3/2}$ -Abhängigkeit.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Meßergebnisse widersprechen den früheren Vorstellungen von einem Zusammenhang zwischen Feldgradient und Ladungsträgerdichte bzw. Leitfähigkeit. Für Halbleiter nehmen diese Größen, zumindest im Eigenleitungsbereich, immer mit der Temperatur zu.

Bei den beschriebenen Messungen ergaben sich erste Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen EFG und Beweglichkeit μ . In der Verbindung In_2Te_3 sind sowohl EFG als auch μ temperaturunabhängig. Im Halbleiter InSe hat der EFG eine $T^{3/2}$ -Abhängigkeit und die Beweglichkeit läßt sich beschreiben mit einem $T^{-3/2}$ -Potenzgesetz.

Wenn man annimmt, daß die Temperaturabhängigkeit des EFG in erster Linie verursacht wird durch die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit, so lassen sich die oben genannten Meßergebnisse an den Verbindungen In_2Te_3 und InSe

beschreiben durch eine Gleichung der folgenden Form:

$$eq(T) = eq_{latt} + b \cdot 1/\mu(T) \quad (30)$$

Dabei wird analog zu Gleichung (27) angenommen, daß sich der elektrische Feldgradient aus zwei Anteilen zusammensetzt. eq_{latt} ist der von der nichtkubischen Gittersymmetrie her-rührende Beitrag. Dieser wird im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des beobachteten Feldgradienten als temperaturunabhängig angesehen. Die Temperaturabhängigkeit wird verursacht durch den zweiten Anteil, in dem als temperaturabhängige Größe die Ladungsträgerbeweglichkeit enthalten ist. Die Größe b ist ein gitterspezifischer Proportionalitätsfaktor.

Abbildung 16 zeigt, daß ein derartiger Zusammenhang für die verschiedensten Systeme, sowohl für Halbleiter und Halbmalle, als auch für Metalle erfüllt ist.

In dieser Abbildung ist die relative Änderung der Quadrupolkopplungskonstante, bezogen auf den Wert bei $T = 50$ K, über der entsprechenden relativen Änderung der reziproken Beweglichkeit aufgetragen. Die für diese Auftragung verwendeten Daten wurden den Referenzen entnommen, die in der Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Für die Metalle Gallium, Indium, Cadmium und Zink konnten in der Literatur keine Messungen der Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit gefunden werden. In den in der Tabelle angegebenen Arbeiten wurde die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit untersucht. Da in den Metallen die Konzentration der Leitungselektronen unabhängig von der Temperatur ist, stimmen Elektronenbeweglichkeit und Leitfähigkeit bis auf den Faktor der Ladungsträgerdichte überein. Bei der normierten Auftragung in Abbildung 16 kürzt sich

dieser Faktor wieder weg.

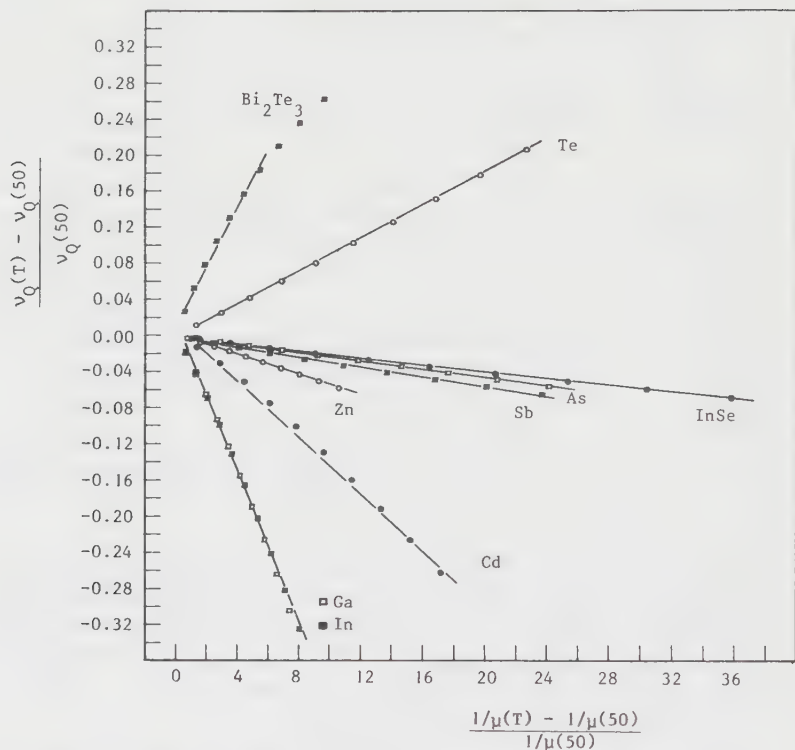


Abb. 16: Korrelation zwischen elektrischem Feldgradienten und der Ladungsträgerbeweglichkeit.

Die zur Temperatur T gehörenden Werte für die Quadrupolkopplungskonstante v_Q und der Beweglichkeit μ wurden aus den zitierten Messungen extrapoliert. Der jeweils dargestellte Temperaturbereich ist ebenfalls in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Zusammenstellung der für die Abbildung 16
verwendeten Referenzen.

Matrix	elektr. Feldgradient		Beweglichkeit	in Abb. 16 dargestell- ter Tempera- turbereich	
	Sonde/Ref.		Methode		Ref.
Bi ₂ Te ₃	¹¹¹ Cd	/BarK 82/	TDPAC	/KutL 82/	50K - 300K
Te	¹¹¹ Cd	/BarB 82/	TDPAC	/Gro 69/	50K - 450K
InSe	¹¹¹ Cd	/d. Arb./	TDPAC	/KovS 82/	50K - 300K
As	⁷⁵ As	/Sha 76/	NQR	/JeaS 69/	50K - 400K
Sb	¹²¹ Sb	/HewW 63/	NQR	/BreR 72/	50K - 300K
Zn	⁶⁷ Zn	/Loe 75/	TDPAD	/AldH 75/	50K - 300K
Cd	¹¹¹ Cd	/Heu 75/	TDPAC	/AldH 75/	50K - 600K
In	¹¹⁵ In	/HewT 62/	NQR	/SweC 55/	50K - 300K
Ga	⁶⁹ Ga	/SegH 72/	NQR	/PowR 51/	50K - 300K

5.3. Überlegungen zur Korrelation zwischen elektrischem Feldgradienten und Ladungsträgerbeweglichkeit

Den elektrischen Strom leitende Festkörper (Metalle und Halbleiter) sind dadurch charakterisiert, daß sie freie Elektronen enthalten. Diese Leitungselektronen sind nicht an bestimmte Atome gebunden, sondern führen eine fluktuierende Bewegung aus, indem sie von Atom zu Atom springen. In Abb. 17 ist ein Modell eines leitenden Festkörpers gezeigt. Die den Kristall aufbauenden Atome sind durch Rechtecke symbolisiert. Die freien Elektronen sind mit f bezeichnet. Das schraffierte Rechteck soll ein eventuell vorhandenes Sondenatom darstellen.

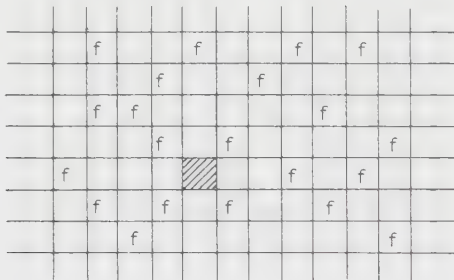


Abb. 17: Modell eines den elektrischen Strom leitenden Festkörpers (nach Bit 57).

Trotz der heute vorhandenen, verfeinerten Formalismen zur Beschreibung des Festkörpers lassen sich viele unterschiedliche Phänomene wie Leitfähigkeit, Lichtabsorption, Diffusion, Hall-Effekt usw. zwanglos aus den Drude'schen Vorstellungen zur Elektronentheorie ableiten /Gro 79/. Die komplexen Probleme des Festkörpers als geordnetem Vielteilchensystem und die Statistik des Elektronengases werden in der

Drude'schen Elektronentheorie durch den Gebrauch der Begriffe effektive Masse, mittlere freie Weglänge und mittlere Stoßzeit umgangen. Im folgenden sollen kurz die Vorstellungen zur elektrischen Leitfähigkeit dargestellt werden.

Der elektrische Widerstand kommt dadurch zustande, daß die durch den Kristall sich bewegenden Elektronen an Störungen des Kristallaufbaues gestreut werden. Solche Störungen können Gitterschwingungen, ionisierte oder neutrale Fremdatome und Gitterbaufehler sein. Diese Effekte werden in der Drude'schen Elektronentheorie dadurch berücksichtigt, indem angenommen wird, daß sich das Elektron während einer gewissen Zeit τ_{el} ungehindert durch den Kristall bewegt und dann an einem der oben genannten Streuzentren gestreut wird. Danach setzt es seine ungehinderte Bewegung durch den Kristall fort, bis es nach der Zeit τ_{el} einen erneuten Zusammenstoß erleidet.

Diese mittlere Flugzeit des Elektrons ist probenspezifisch und im allgemeinen temperaturabhängig. Außerdem ist τ_{el} ein Maß für die Beweglichkeit des Elektrons. Ist die mittlere Zeit τ_{el} zwischen zwei Streuprozessen groß, so erleidet das Elektron während einer gewissen Zeitspanne τ nur wenig Zusammenstöße. Der Bewegung wird wenig Widerstand entgegengesetzt und die entsprechende Elektronenbeweglichkeit ist somit groß. Der genaue Zusammenhang zwischen mittlerer Flugzeit τ_{el} des Elektrons und seiner Beweglichkeit lautet

$$1/\tau_{el} = e/m \cdot 1/\mu \quad (31)$$

m: effektive Masse

e: Elektronenladung

Diese Beziehung gilt sowohl für Metalle als auch für Halbleiter. Die Größe $1/\tau_{el}$ ist ein Maß dafür, wieviele Streuprozesse ein Leitungselektron pro Zeiteinheit erleidet.

Die Lebensdauer des in den Messungen verwendeten isomeren $5/2^+$ Niveaus im Sondenkern ^{111}Cd beträgt ca. 120 nsec. Die fluktuierenden Bewegungen der Leitungselektronen im Festkörper haben eine Frequenz von typisch 10^{13} Hz, d.h. eine mittlere Flugzeit τ_{el} von 10^{-13} sec. Die Lebensdauer des Sondenkerns ist also im allgemeinen immer sehr viel größer als die mittlere Flugzeit der Leitungselektronen oder auch die Periode der Gitterschwingungen. Die gemessenen Feldgradientenwerte sind also immer zeitliche Mittelwerte.

Betrachtet man ein beliebig herausgegriffenes Atom (schraffiertes Rechteck in Abb. 17) des Festkörpers, so ist die Anzahl der Streuprozesse, die an diesem Atom während der festen Zeitspanne τ stattfinden, proportional zur Fluktuationsrate $1/\tau_{el}$ der Leitungselektronen. Unter der Annahme, daß der mittlere elektrische Feldgradient proportional zur Fluktuationsrate $1/\tau_{el}$ ist, ergibt sich wegen Gleichung (31) für den zusätzlich auf Grund der Streuprozesse der Leitungselektronen entstehenden Feldgradienten

$$\overline{eq_{el}}(T) \propto e/m \cdot 1/\mu(T) \quad (32)$$

Die gemachte Annahme führt somit auf die in Abbildung 16 dargestellte Korrelation zwischen elektrischem Feldgradienten und der Ladungsträgerbeweglichkeit. Sollte sich dieser Zusammenhang bei weiteren Systemen bestätigen, so wäre die Temperaturabhängigkeit des EFG im wesentlichen zurückgeführt auf die Temperaturabhängigkeit einer anderen festkörperphysikalischen Größe, für deren T-Abhängigkeit bereits umfangreiche theoretische Arbeiten vorliegen.

Abschließend sollen die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Feldgradienten in den verschiedenen Substanzklassen Metalle, Halbleiter, Isolatoren im Sinne der Parametrisierung nach Gleichung (30) betrachtet werden:

Metalle

Bei den Metallen beobachtet man in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle in erster Näherung eine $T^{1.5}$ -Abhängigkeit für die Variation des EFG mit der Temperatur. Auf der anderen Seite läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Elektronenbeweglichkeit in dieser Substanzklasse durch ein $T^{-1.5}$ -Gesetz beschreiben, das seine Ursache in der Streuung der Leitungselektronen an den Phononen hat. Die bei den Feldgradientenmessungen beobachteten Abweichungen von einem $T^{1.5}$ -Gesetz bei tiefen Temperaturen könnten darauf zurückzuführen sein, daß die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen auf Grund des Restwiderstandes einem Grenzwert zustrebt und somit von einer $T^{-1.5}$ -Abhängigkeit abweicht.

Halbleiter und Isolatoren

Bei den Halbleitern scheinen die Verhältnisse auf Grund der komplizierteren Streumechanismen der Ladungsträger differenzierter zu sein. Eine ähnlich einfache Gesetzmäßigkeit wie die $T^{1.5}$ -Abhängigkeit in den Metallen wird in dieser Substanzklasse schon allein wegen der bis jetzt bekannten Temperaturabhängigkeiten nicht angegeben werden können. Weiterhin deuten die Messungen in den Halbleitern CdSe ($E_g \approx 1.84$ eV), CdS ($E_g \approx 2.42$ eV) und InS ($E_g \approx 2.00$ eV) darauf hin, daß bei einem Bandabstand ≥ 1.5 eV die

Konzentration der auf Grund thermischer Anregung erzeugbaren freien Ladungsträger einen Minimalwert unterschreitet, so daß der Einfluß auf den elektrischen Feldgradienten verschwindet. Dies würde erklären, warum in den genannten Halbleitern CdSe, CdS und InS praktisch keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Feldgradienten zu beobachten ist, ebenso wie in den Isolatoren.

6. Anhang

Tabelle 6: Meßergebnisse für die Verbindung In_2Te_3 .

T (K)	ν_Q (MHz)	η	A (%)	δ (%)
15	153.04 (0.59)	0.12	4.12	1.42 (0.51)
	101.04 (0.53)	0.24	5.88	3.30 (0.75)
77	150.35 (3.12)	0.14	6.72	1.11 (0.27)
	99.05 (2.05)	0.25	5.92	0.00
183	149.58 (3.11)	0.14	7.69	2.84 (0.51)
	99.92 (2.08)	0.25	6.79	1.74 (0.49)
204	149.70 (3.11)	0.12	6.38	1.97 (0.40)
	99.44 (2.07)	0.24	6.45	2.31 (0.54)
225	148.76 (3.09)	0.14	5.13	0.91 (0.25)
	99.76 (2.08)	0.25	5.63	1.64 (0.41)
292	148.87 (3.07)	0.14	5.92	0.56 (0.12)
	99.38 (2.05)	0.25	6.31	0.72 (0.18)
296	148.87 (3.08)	0.14	9.10	0.99 (0.20)
	99.81 (2.07)	0.25	9.30	1.25 (0.28)
353	148.93 (3.08)	0.14	6.04	0.61 (0.17)
	99.70 (2.07)	0.25	5.59	0.58 (0.27)
481	148.22 (3.07)	0.14	6.36	0.56 (0.23)
	100.09 (2.08)	0.25	6.06	1.05 (0.40)

T (K)	ν_Q (MHz)	η	A (%)	δ (%)
605	147.18 (3.05)	0.14	6.32	0.89 (0.22)
	99.87 (2.08)	0.25	6.29	1.27 (0.36)
729	146.58 (3.04)	0.14	6.34	1.11 (0.25)
	100.03 (2.08)	0.25	6.31	0.66 (0.28)
773	146.74 (3.05)	0.14	5.02	0.67 (0.31)
	99.76 (2.08)	0.25	5.24	0.60 (0.39)
824	145.48 (3.06)	0.14	2.93	0.27 (0.38)
	99.87 (2.12)	0.25	2.50	0.00

Tabelle 7: Meßergebnisse für die Verbindung InTe.

T (K)	ν_Q (MHz)	A (%)	δ (%)
84	18.19 (0.43)	18.10 (0.59)	18.29 (1.42)
146	20.17 (0.43)	17.23 (0.63)	10.27 (0.81)
219	22.30 (0.49)	18.96 (0.51)	14.47 (0.91)
247	23.41 (0.60)	16.21 (0.80)	19.93 (1.74)
331	23.89 (0.29)	8.05 (0.65)	5.21 (1.82)
403	26.32 (0.24)	8.00 (0.34)	3.47 (1.20)
424	26.82 (0.21)	7.57 (0.49)	0.97 (1.15)
482	28.19 (0.64)	8.64 (0.36)	7.52 (1.31)
519	28.51 (0.17)	7.76 (0.51)	1.15 (0.99)
551	29.03 (0.62)	10.55 (0.16)	8.34 (0.78)
585	30.04 (0.18)	9.40 (0.49)	4.14 (0.95)
641	31.05 (0.64)	8.75 (0.18)	2.74 (0.49)
642	31.07 (0.15)	12.36 (0.38)	4.17 (0.69)
651	31.32 (0.14)	11.08 (0.52)	2.11 (0.73)

T (K)	ν_Q (MHz)	A (%)	δ (%)
698	32.26 (0.12)	10.89 (0.44)	2.59 (0.64)
730	31.95 (0.66)	11.69 (0.25)	4.45 (0.51)
817	33.29 (0.69)	11.95 (0.27)	3.11 (0.50)

Alle Spektren wurden mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ gefittet.

Tabelle 8: Meßergebnisse für die Verbindung In_2Se_3 .

T (K)	ν_Q (MHz)	η	A (%)	δ (%)
297	83.53 (1.59)	0.00	9.97 (0.74)	2.73 (0.68)
	116.87 (2.27)	0.00	10.17 (0.88)	3.94 (0.77)
320	83.01 (1.51)	0.00	9.24 (0.38)	2.09 (0.36)
	118.39 (2.16)	0.00	9.17 (0.39)	2.26 (0.32)
426	82.67 (1.50)	0.00	8.16 (0.31)	1.79 (0.34)
	121.58 (2.20)	0.00	7.69 (0.25)	0.90 (0.20)
547	97.44 (1.75)	0.32	7.20 (0.19)	0.31 (0.15)
	134.58 (2.42)	0.26	7.53 (0.19)	0.54 (0.12)
593	97.63 (1.76)	0.31	7.15 (0.23)	0.32 (0.18)
	132.77 (2.39)	0.25	7.52 (0.22)	0.44 (0.14)
638	98.20 (1.77)	0.30	5.53 (0.22)	0.50 (0.25)
	130.77 (2.36)	0.22	9.45 (0.24)	1.44 (0.17)

296	83.53 (1.54)	0.00	9.43 (0.47)	2.15 (0.44)
	115.58 (2.15)	0.08	8.97 (0.56)	3.07 (0.54)
320	82.96 (1.55)	0.00	9.22 (0.72)	2.26 (0.69)
	118.20 (2.21)	0.00	8.37 (0.66)	1.78 (0.52)
365	83.10 (1.53)	0.00	9.58 (0.61)	2.75 (0.57)
	120.20 (2.20)	0.00	8.78 (0.47)	1.41 (0.35)

T (K)	ν_Q (MHz)	η	A (%)	δ (%)
411	82.29 (1.50)	0.00	8.95 (0.48)	2.16 (0.50)
	120.87 (2.20)	0.00	8.84 (0.41)	1.51 (0.32)
458	82.43 (1.51)	0.00	9.11 (0.55)	1.95 (0.52)
	121.34 (2.21)	0.00	8.92 (0.45)	1.07 (0.30)
505	77.24 (1.40)	1.00	6.65 (0.30)	0.74 (0.27)
	127.39 (2.30)	0.00	6.45 (0.43)	0.83 (0.28)
551	74.53 (1.36)	1.00	8.03 (0.30)	2.53 (0.39)
	129.34 (2.33)	0.00	6.25 (0.31)	0.00
596	75.67 (1.38)	1.00	7.98 (0.31)	2.06 (0.37)
	131.58 (2.37)	0.00	5.90 (0.32)	0.00
641	76.53 (1.40)	1.00	8.12 (0.34)	2.25 (0.40)
	133.49 (2.41)	0.00	5.45 (0.36)	0.00
686	76.53 (1.39)	1.00	7.68 (0.26)	2.00 (0.32)
	134.39 (2.42)	0.00	5.49 (0.29)	0.00
730	76.72 (1.39)	1.00	6.83 (0.35)	1.46 (0.35)
	134.96 (2.44)	0.00	5.41 (0.47)	0.59 (0.32)
774	76.15 (1.39)	1.00	6.00 (0.43)	1.42 (0.48)
	135.92 (2.49)	0.00	5.48 (0.59)	1.17 (0.49)
844	73.82 (1.43)	1.00	8.27 (0.60)	6.07 (0.90)
	134.01 (2.48)	0.00	4.91 (0.76)	1.84 (0.71)

Tabelle 9: Meßergebnisse für die Verbindung InSe.

T(K)	ν_Q (MHz)	A(%)	δ (%)
22	141.27 (2.83)	10.51 (0.45)	1.78 (0.30)
59	140.24 (2.80)	9.69 (0.43)	2.13 (0.35)
78	137.56 (2.82)	14.65 (0.52)	0.00
100	139.02 (2.78)	11.33 (0.51)	2.02 (0.35)
115	137.12 (2.82)	13.80 (0.38)	0.00
140	135.55 (2.79)	16.24 (0.60)	0.73 (0.39)
152	137.81 (2.76)	14.39 (0.68)	1.72 (0.35)
165	135.34 (2.77)	15.91 (0.45)	0.00
204	135.91 (2.72)	11.53 (0.43)	1.53 (0.25)
293	131.01 (2.70)	18.65 (0.57)	1.61 (0.28)
294	131.71 (2.69)	17.75 (0.38)	1.04 (0.14)
294	131.44 (2.69)	17.25 (0.26)	0.89 (0.09)
391	128.24 (2.62)	14.96 (0.30)	0.88 (0.13)
508	123.48 (2.52)	13.71 (0.21)	0.92 (0.10)

T(K)	ν_Q (MHz)	A (%)	δ (%)
600	119.91 (2.45)	14.23 (0.30)	1.21 (0.15)
689	115.58 (2.36)	14.55 (0.27)	1.16 (0.13)
777	111.35 (2.28)	14.61 (0.35)	1.21 (0.17)
865	106.64 (2.18)	16.22 (0.33)	1.37 (0.15)

Alle Spektren wurden mit einem Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ gefittet.

7. Literaturverzeichnis

- /AldH 75/ J. E. A. Alderson and C. M. Hurd
Phys. Rev. B 12 (1975) 501
- /BarB 82/ H. Barfuß, G. Böhnlein, H. Hohenstein, W. Kreische,
H. Niedrig and A. Reimer
Z. Physik B45 (1982) 193
- /BarG 82/ H. Barfuß, G. Böhnlein, H. Hohenstein, W. Kreische
and H. Niedrig
H. Appel, R. Heidinger, J. Raudies, G. Then
and W. G. Thies
Z. Physik B47 (1982) 99
- /BarK 82/ H. Barfuß, G. Böhnlein, F. Gubitz, W. Kreische,
H. Niedrig and B. Röseler
Jahresbericht 1981/82 Phys. Inst. Erlangen S. 114
- /Bay 51/ H. Bayer
Z. Physik 130 (1951) 227
- /BidP 71/ D. Bidjin, S. Popovic and B. Celustka
Phys. Status Solidi A 6 (1971) 295
- /Bit 57/ F. Bitter
Currents, Fields, and Particles
Published jointly by The Technology Press of
Massachusetts Institute of Technology and
John Wiley and Sons, New York 1957
- /BreR 72/ M. S. Bresler, N. A. Red'ko
Sov. Phys. JETP 34 (1972) 149

- /BusS 73/ G. Busch, H. Schade
Vorlesungen über Festkörperphysik
Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart 1973
- /ChrH 76/ J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger,
W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn
Z. Physik B24 (1976) 177
- /DasP 61/ T. P. Das and M. Pomerantz
Phys. Rev. 123 (1961) 2070
- /DovE 76/ K. Dovletov, K. Erniyazov, A. S. Malkova
Inorg. Mater. 12 (1976) 1613
- /ForE 83/ D. Forkel, W. Engel, M. Iwatschenko-Borho,
R. Keitel and W. Witthuhn
Proceedings of the Sixth International Conference
on Hyperfine Interactions, Groningen,
the Netherlands, July 4-8, 1983
edited by L. Niesen, F. Pleiter and H. de Waard
- /FeiF 55/ A. M. Feingold, S. Frankel
Phys. Rev. 97 (1955) 1025
- /FeiJ 69/ F. D. Feiock and W. R. Johnson
Phys. Rev. 187 (1969) 39
- /FraS 65/ H. Frauenfelder und R. M. Steffen in Alpha-,
Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, edited by
D. Siegbahn, North Holland, Amsterdam 1965, p. 997
- /GerW 69/ E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkler
Proc. Roy. Soc. A 311 (1969) 197

- /Gro 69/ P. Grosse
Springer Tracts in Modern Physics 48
Springer, Berlin 1969
- /Gro 79/ P. Grosse
Freie Elektronen in Festkörpern
Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1979
- /GusA 70/ G. D. Guseinov, G. B. Abdullayev, S. M. Bidzinova,
F. M. Seidov, M. Z. Ismailov, A. M. Pashayev
Phys. Lett. A 33 (1970) 421
- /HahK 49/ H. Hahn and W. Klinger
Z. anorg. Chem. 260 (1949) 97
- /Hask 78/ T. Hasan, N. Kumar, B. L. Sharma and
A. V. R. Warriar
Indian J. Pure Appl. Phys. 16 (1978) 575
- /Heu 75/ P. Heubes
Dissertation, Erlangen 1975
- /HewT 62/ R. R. Hewitt and T. T. Taylor
Phys. Rev. 125 (1962) 524
- /HewW 63/ R. R. Hewitt and B. F. Williams
Phys. Rev. 129 (1963) 1188
- /JeaS 69/ A. P. Jeavons, G. A. Saunders
Phys. Roy. Soc. London A 310 (1969) 415
- /Jen 76/ P. Jena
Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 418

- /KovS 82/ Z. D. Kovalyuk, P. I. Savitskii and K. D. Tovstyuk
Inorg. Mater. (USA) 18 2 (1982) 171
- /KutL 82/ V. A. Kutasova and L. M. Luk'Yanova
Soviet Physics Solid State 24 2 (1982) 359
- /KruG 81/ K. Krusch and J. A. Gardner
Phys. Rev. B 24 8 (1981) 4587
- /KusB 56/ T. Kushida, G. B. Benedek and N. Bloembergen
Phys. Rev. 104 (1956) 1364
- /LanT 74/ J. van Landuyt, G. van Tendeloo and S. Amelinckx
Phys. Status Solidi A 26, K99 (1974); 26,K103
(1974)
- /LedS 78/ C. M. Lederer, V. S. Shirley
Table of Isotopes 7, New York (1978) 521
- /LikC 75/ A. Likforman, D. Carre, J. Etienne and B. Bachet
Acta Cryst. B31 (1975) 1252
- /LikC 78/ A. Likforman, D. Carre and R. Hillel
Acta Cryst. B34 (1978) 1
- /LikG 72/ A. Likforman and M. Guittard
C. R. Acad. Sci 274 (1972) 378
- /Loe 75/ W. Loeffler
Dissertation, Phys. Inst. Erlangen 1975
- /NisR 78/ K. Nishiyama and D. Riegel
Hyp. Int. 4 (1978) 490
- /OsaM 66/ K. Osamura, Y. Murakami and Y. Tomiie
J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 1849

- /PowR 51/ R. W. Powell
Proc. Roy. Soc. (London) A 209 (1951) 525
- /QuiN 74/ D. Quitman, K. Nishiyama and D. Riegel
Proc. 18th Ampere Congress (Nottingham,
9-14 September 1974) in: Magnetic resonance
and related phenomena, Vol. 2, eds. P. S. Allen,
E. R. Andrew and C. A. Bates (North-Holland,
Amsterdam, 1975) p. 349
- /RagK 75/ R. S. Raghavan, E. N. Kaufmann and P. Raghavan
Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 1280
- /SchD 55/ K. Schubert, E. Dörre and M. Kluge
Z. Metallkunde 46 (1955) 216
- /SegH 72/ S. L. Segel, R. D. Heyding and E. F. W. Seymour
Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 970
- /Sem 61/ A. Semiletov
Sov. Phys. - Crystallogr. 5 (1961) 673
- /SemA 61/ A. Semiletov
Sov. Phys. - Crystallogr. 6 (1961) 158
- /Sha 76/ S. N. Sharma
Phys. Lett. A 57 4 (1976) 379
- /SlaE 63/ G. K. Slavnova and A. A. Eliseev
Russ. J. Inorg. Chem 8 (1963) 861
- /Ste 50/ R. Sternheimer
Phys. Rev. 80 (1950) 102

- /SweC 55/ C. A. Swenson
Phys. Rev 100 (1955) 1607
- /Via 83/ Proceedings of the Sixth International Conference
on Hyperfine Interactions, Groningen,
the Netherlands, July 4-8, 1983
edited by L. Niesen, F. Pleiter and H. de Waard
- /WatG 65/ R. E. Watson, A. C. Gossard and Y. Yafet
Phys. Rev. A 140 (1965) 375
- /Wel 56/ H. Welker
Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 29 (1956) 275
- /Wit 76/ W. Witthuhn
Habilitationsschrift, Erlangen 1976
- /ZasS 61/ A. I. Zaslavskii and V. M. Sergeeva
Soviet Physics - Solid State 2 11 (1961) 2556
- /ZhuS 61/ V. P. Zhuze, V. M. Sergeeva and A. L. Shelykh
Soviet Physics - Solid State 2 11 (1961) 2545

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Kreische, für die Überlassung dieser Arbeit, für die hilfreichen Diskussionen und für die gute Zusammenarbeit in der Zeit, während der diese Arbeit entstand.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei B. Röseler, F. Gubitz, G. Lanzendorfer und W. Ittner für die geleisteten Hilfen bei der Literatursuche.

Schließlich bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Dr. J. Christiansen, die sich mit ähnlichen Fragestellungen beschäftigt, für den anregenden Gedankenaustausch, vor allem aber bei Herrn Dr. Keitel, der durch seinen intensiven Einsatz am Auswerterechner PDP 11/34 zur Beschleunigung des Datentransfers und der Datenauswertung beitrug.

Lebenslauf

H e l m u t B a r f u ß

23.5.54	geboren in Altershausen, jetzt Königsberg Eltern: Erich Barfuß Erika Barfuß, geb. Wacker
1960-1966	Volksschule Königsberg/Bay.
1966-1970	Staatl. Realschule Hofheim/Ufr.
1970-1971	Wirtschaftsgymnasium Schweinfurt
1971-1974	Gymnasium Haßfurt
Juni 1974	Abitur
Juli 74-Sep. 75	Wehrdienst
Nov. 75-Mai 80	Physikstudium an der Universität Erlangen-Nürnberg
Nov. 75-Mai 80	Stipendium nach dem Bayerischen Begabtenförderungsgesetz
Nov. 77	Diplom-Vorprüfung
Mai 80	Diplom-Hauptprüfung mit der Arbeit "Temperaturabhängigkeit der statischen elektrischen Quadrupolwechselwirkung im Halbleiter Tellur"
Juli 80-Juni 82	Wissenschaftlicher Angestellter am Phys. Institut Uni Erlangen-Nürnberg
seit Juni 82	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Phys. Institut Uni Erlangen-Nürnberg
Mai 81	Heirat mit Sigrid Joite

